

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-082243

(43)Date of publication of application : 19.03.2003

(51)Int.Cl.

C08L101/00
B29C 45/02
B29C 45/14
C01G 9/00
C08G 59/62
C08K 3/22
C08K 3/36
C08K 5/00
C08K 7/00
C08L 63/00
H01L 23/29
H01L 23/31
// B29K 61:04
B29K 63:00
B29K 67:00
B29K 81:00
B29L 31:34

(21)Application number : 2001-280868

(71)Applicant : NITTO DENKO CORP

(22)Date of filing : 17.09.2001

(72)Inventor : IKEMURA KAZUHIRO
YAMAGUCHI YOSHIO
NISHIOKA TSUTOMU

(54) RESIN COMPOSITION FOR SEALING SEMICONDUCTOR AND SEMICONDUCTOR DEVICE USING THE RESIN COMPOSITION**(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resin composition for sealing semiconductors, having high safety, soldering resistance, reliability on moisture resistance and flame retardancy and also excellent with respect to flowability, and to provide a semiconductor device using the resin composition.

SOLUTION: This resin composition comprises a thermosetting resin such as an epoxy resin, a curing agent and a compounded metal hydroxide with specific crystal structure; wherein the compounded metal hydroxide is in the form of powder of microparticles having a specific size distribution, i.e., the microparticles comprise 10-55 wt.% of particles each <1.3 μ m in size, 35-65 wt.% of particles 1.3-2.0 μ m in size and 10-30 wt.% of particles each \geq 2.0 μ m in size.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開 2003-82243

(P 2003-82243A)

(43) 公開日 平成15年3月19日 (2003. 3. 19)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)	
C 0 8 L	101/00	C 0 8 L	101/00	4F206
B 2 9 C	45/02	B 2 9 C	45/02	4G047
	45/14		45/14	4J002
C 0 1 G	9/00	C 0 1 G	9/00	B 4J036
C 0 8 G	59/62	C 0 8 G	59/62	4M109
審査請求 未請求 請求項の数 1 6		O L	(全 1 0 頁)	最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2001-280868 (P2001-280868)

(22) 出願日 平成13年9月17日 (2001. 9. 17)

(71) 出願人 000003964

日東電工株式会社

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号

(72) 発明者 池村 和弘

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電
工株式会社内

(72) 発明者 山口 美穂

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電
工株式会社内

(72) 発明者 西岡 務

大阪府茨木市下穂積1丁目1番2号 日東電
工株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 安全性、耐半田性、耐湿信頼性および難燃性に優れると共に、流動性にも優れた半導体封止用樹脂組成物、およびこれを用いた半導体装置を提供する。

【解決手段】 エポキシ樹脂などの熱硬化性樹脂、硬化剤、特定構造の複合化金属水酸化物を含有する樹脂組成物であり、複合化金属水酸化物が特定の粒度分布を有する細かな粒径の粉末からなることを特徴としている。粒径 1. 3 μ m未満の粒子を 10～55重量%、粒径 1. 3～2. 0 μ m未満の粒子を 35～65重量%、粒径 2. 0 μ m以上の粒子を 10～30重量%含有する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記 (a) ~ (c) 成分を含有する半導体封止用樹脂組成物であって、(c) 成分が粒径 1.3 μm 未満の複合化金属水酸化物が 10 ~ 55 重量%、粒径 1.3 ~ 2.0 μm 未満の複合化金属水酸化物が 35 ~ 65 重量%、粒径 2.0 μm 以上の複合化金属水酸化物が 10 ~ 30 重量%の混合物であることを特徴とする半導体封止用樹脂組成物。

(a) 熱硬化性樹脂。

(b) 硬化剤。

(c) 下記化学式で表される結晶構造を有する複合化金属水酸化物。

【化 1】



(但し、 x は 0.01 ~ 0.5 の範囲の数である。)

【請求項 2】 (a) 成分が、エポキシ樹脂、ポリマレイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂およびフェノール樹脂から選ばれる一種である請求項 1 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 3】 (b) 成分が、フェノール樹脂、酸無水物およびアミン化合物から選ばれる一種である請求項 1 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 4】 (a) 成分がエポキシ樹脂であり、

(b) 成分がフェノール樹脂である請求項 1 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 5】 (c) 成分の最大粒径が 10 μm 以下である請求項 1 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 6】 (c) 成分の比表面積が 2.0 ~ 4.0 m^2/g である請求項 1 または 5 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 7】 (c) 成分のアスペクト比が 1 ~ 8 である請求項 1、5、6 の何れか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 8】 (c) 成分の含有量が、樹脂組成物全体の 0.1 ~ 30 重量%である請求項 1 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 9】 半導体封止用樹脂組成物を硬化してなる硬化体の水抽出液の pH が、6.0 ~ 8.0 の範囲であり、かつ塩素イオン濃度が、硬化体 1 g あたり 200 μg 以下である請求項 1 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 10】 さらに、(d) 成分として無機充填剤を含有してなる請求項 1 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 11】 (d) 成分が、シリカ粉末である請求項 10 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 12】 (c) 成分と (d) 成分の合計量が、樹脂組成物全体の 60 ~ 92 重量%である請求項 10 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 13】 さらに、含窒素有機化合物、含リン有

機化合物およびホスファゼン系化合物の少なくとも一種を含有してなる請求項 1 または 10 記載の半導体封止用樹脂組成物。

【請求項 14】 請求項 1、10 および 13 の何れか一項に記載の半導体封止用樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置。

【請求項 15】 トランスファー成形法により半導体素子を樹脂封止する請求項 14 記載の半導体装置。

【請求項 16】 シート状の半導体封止用樹脂組成物を用いて半導体素子の電極面を封止する請求項 14 記載の半導体装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性、耐湿信頼性および流動性に優れた半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】トランジスタ、IC、LSI などの半導体素子は、従来セラミックなどによって封止され半導体装置化されていたが、最近では、製造コストや量産性の観点から、プラスチックを用いた樹脂封止型の半導体装置が主流になっている。この種の樹脂封止には、従来からエポキシ樹脂組成物が用いられており良好な成績を収めている。しかし、半導体分野の技術革新によって集積度の向上と共に、素子サイズの大形化や配線の微細化、狭ピッチ化が進み、パッケージも小形化、薄形化する傾向にあり、これに伴って封止材料に対してさらに高い信頼性向上が要望されている。

【0003】一方、半導体装置などの電子部品は、難燃性の規格である UL94 V-0 に適合することが必要不可欠であり、半導体封止用樹脂組成物に難燃性を付与する方法として、臭素化エポキシ樹脂や三酸化アンチモンを添加する方法が一般的に行われている。

【0004】しかしながら、上記難燃化付与技術に関しては 2 つの大きな問題があった。

【0005】第 1 の問題点として、三酸化アンチモン自身の有害性、燃焼時に臭化水素、ブロム系ガス、臭素化アンチモンなどの発生による人体への有害性や機器への腐食性が問題となっている。

【0006】第 2 の問題点としては、上記難燃化付与技術を採用した半導体装置を高温で長時間放置すると、遊離した臭素の影響で半導体素子上のアルミニウム配線が腐食し、半導体装置の故障の原因となり高温信頼性の低下が問題となっている。

【0007】上記の問題点を解決するために、難燃剤としてノンハロゲン-ノンアンチモン系である金属水酸化物を無機難燃剤として添加する方法が提案されている。しかしながら、この方法では多量の（例えば、40 重量%以上の）金属水酸化物を含有させなければならず、結果的に以下のような新たな問題が生じることとなる。

【0008】まず、半田付け時に半導体装置の膨れや、クラックが発生しやすい点である。近年、半導体装置の実装方法として表面実装が主流になっており、半田付け時には半田浸漬、赤外リフロー、ペーパーフェイズリフローなどの半田処理方法が選択されて使用される。何れの処理を採用しても、半導体装置が高温（例えば、215～260℃）に曝されるため、従来の金属水酸化物が配合された樹脂組成物を用いた樹脂封止による半導体装置では、金属水酸化物の吸湿量が多いので、吸湿した水分の急激な気化により半導体装置の膨れやクラックが発生するという、所謂耐半田性の低下という問題が生じる恐れがある。

【0009】さらに、耐湿信頼性に関して80～130℃、相対湿度70～100%の高温高湿環境下での半導体素子機能が低下するという問題点を有する。また、パワーデバイスなどの発熱量の大きい半導体素子や自動車のエンジン周りに搭載する半導体装置などでは、長期間の使用により脱水反応が生起するため、耐湿信頼性が低下するという問題が生じる可能性がある。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来の難燃化技術では上記のような問題が生じるので、燃焼時に有害ガスの発生のない安全な材料であって、半導体装置の半田付け時に金属水酸化物の脱水による半導体装置の膨れやクラックを起こさず、長期間の高温高湿雰囲気下での放置によっても半導体素子上のアルミニウム配線の腐食や耐湿信頼性の低下が生起しない難燃化技術の開発が要望されている。

【0011】そこで、本出願人は、熱硬化性樹脂および硬化剤と共に、金属水酸化物と金属酸化物、あるいはこれらの複合化金属水酸化物とを併用した半導体封止用熱硬化性樹脂組成物を提案し上記課題の解決を図った（W O 95/06085号公報）。この半導体封止用樹脂組成物を用いることによって確かに難燃性および耐湿信頼性の向上効果は得られたが、新たな問題が発生した。即ち、近年の半導体パッケージは、より薄型化傾向にあるが、トランスファー成形などのパッケージ成形時に封止材料となる樹脂組成物の流動性が低下して金ワイヤーの変形が発生するなど、成形性の著しい低下が問題となる場合がある。

【0012】本発明は、このような事情に鑑みてなされたもので、安全性はもちろん、耐湿信頼性および難燃性に優れると共に、成形性に優れた半導体封止用樹脂組成物およびそれを用いた半導体装置の提供を目的とするものである。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明者らは安全性、耐半田性、耐湿信頼性および難燃性に優れると共に、流動性にも優れた半導体封止用樹脂組成物を得るために一連の研究を行った。この研究

を行うに際して、まず、従来からの複合化金属水酸化物含有の半導体封止用樹脂組成物を用いた際の流動性の低下原因を突き止めるべく研究を重ねた。

【0014】その結果、流動性の低下が複合化金属水酸化物の結晶形状などに起因するものであることを突き止めた。即ち、通常、複合化金属水酸化物の結晶形状は、基本的に六角板状や鱗片状のような平板形状であり、このような結晶形状を有する複合化金属水酸化物を含有した樹脂組成物を用いてのトランスファー成形のような封止工程においては流動性が著しく低下し、その結果、金ワイヤーの変形などが発生することを見出した。そして、この知見に基づき流動性の低下の抑制を目的にさらに研究を行った。

【0015】その結果、上記複合化金属水酸化物として、従来のような六角板状や鱗片状のような平板形状を有するものではなく、縦、横と共に厚み方向への結晶成長の大きい多面体形状を有する特定の複合化金属水酸化物を用いると、樹脂組成物の流動性の低下がある程度抑制されることを突き止めた。そして、より一層優れた流動性の低下抑制を図る目的でさらに研究を行った結果、上記特定の複合化金属水酸化物の使用において、特定の粒度分布を有する、細かな粒径の複合化金属水酸化物を用いることにより、非常に優れた流動性の低下抑制がなされ、トランスファー成形時などにおいて問題が生じず、成形性の向上が図れることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0016】即ち、本発明は、下記（a）～（c）成分を含有する半導体封止用樹脂組成物であって、（c）成分が粒径1.3μm未満の複合化金属水酸化物が10～55重量%、粒径1.3～2.0μm未満の複合化金属水酸化物が35～65重量%、粒径2.0μm以上の複合化金属水酸化物が10～30重量%の混合物であることを特徴とする半導体封止用樹脂組成物を第1の要旨とする。

（a）熱硬化性樹脂。

（b）硬化剤。

（c）下記一般式（1）で表される多面体形状の複合化金属水酸化物。

【0017】

【化2】



（但し、xは0.01～0.5の範囲の数である。）

【0018】また、本発明は、上記半導体封止用樹脂組成物を用いて半導体素子を封止してなる半導体装置を第2の要旨とする。

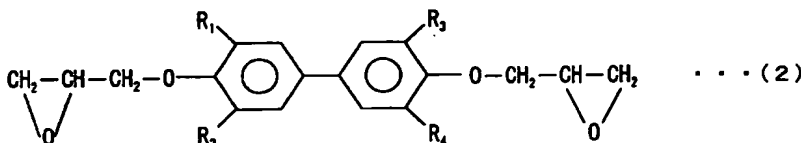
【0019】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を詳しく説明する。

【0020】本発明に係る半導体封止用樹脂組成物は、

熱硬化性樹脂（（a）成分）と、硬化剤（（b）成分）と、特定の粒度分布を有する特定の複合化金属水酸化物（（c）成分）を用いて得られるものであり、通常、粉末状あるいはこれを打錠したタブレット状に成形されている。または、樹脂組成物を熔融混練した後、略円柱状などの顆粒体に成形した顆粒状、さらにシート状に成形したシート状の封止材料としてもよい。

【0021】本発明に用いる熱硬化性樹脂（a）成分としては、エポキシ樹脂、ポリマレイミド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、フェノール樹脂などを用いることができる。特に、半導体素子の封止目的では、耐熱性の観点から、エポキシ樹脂やポリマレイミド樹脂を用い*



【0025】上記一般式(2)中の $R_1 \sim R_4$ は水素原子もしくはアルキル基を示し、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基などの直鎖状または分岐状の低級アルキル基が挙げられ、特に、メチル基が好ましく、上記 $R_1 \sim R_4$ は互いに同一であっても異なってもよい。中でも、低吸湿性および反応性という観点から、上記 $R_1 \sim R_4$ が全てメチル基であるビフェニル型エポキシ樹脂を用いることが特に好適である。

【0026】また、ポリマレイミド樹脂も特に限定するものではなく、自体公知のものが用いられ、1分子中に2個以上のマレイミド基を有するものを用いることができる。例えば、N, N' - 4, 4' - ジフェニルメタンビスマレイミド、2, 2 - ビス - [4 - (4 - マレイミドフェノキシ) フェニル] プロパンなどを用いることができる。

【0027】上記熱硬化性樹脂（a成分）と共に用いられる硬化剤（b成分）としては、例えば、フェノール樹脂、酸無水物、アミン化合物など自体公知のものが用いられる。そして、（a）成分としての熱硬化性樹脂にエポキシ樹脂を用いた場合、フェノール樹脂を用いることが好ましい。このようなフェノール樹脂としては、フェノールノボラック、クレゾールノボラック、ビスフェノールA型ノボラック、ナフトールノボラックおよびフェノールアララルキル樹脂などが挙げられる。そして、上記エポキシ樹脂としてビスフェニル型エポキシ樹脂を用いる場合には、その硬化剤としてフェノールアララルキル樹脂を用いることが好ましい。

【0028】また、熱硬化性樹脂としてポリマレイミド樹脂を用いた場合の硬化剤としては、例えば、上記エポキシ樹脂用硬化剤をハロゲン化アリルとアルカリの存在下で反応させて得られるアルケニルフェノール類やアミ

*ることが好ましい。

【0022】上記エポキシ樹脂としては、特に限定するものではなく、自体公知のものが用いられる。例えば、ビスフェノールA型、フェノールノボラック型、クレゾールノボラック型、ビフェニル型などのエポキシ樹脂が挙げられる。

【0023】上記エポキシ樹脂のうち、流動性や耐半田性などの点から好ましく用いられるビフェニル型エポキシ樹脂は、下記的一般式（2）で表されるものである。

【0024】

【化3】

ン類が挙げられる。

【0029】なお、上記熱硬化性樹脂（（a）成分）がエポキシ樹脂であり、上記硬化剤（（b）成分）がフェノール樹脂である場合の両者の含有割合は、上記エポキシ樹脂中のエポキシ基1当量当たり、フェノール樹脂中の水酸基が0.7～1.3当量となるように設定することが好ましく、なかでも0.9～1.1当量となるよう設定することが特に好ましい。

【0030】上記硬化性樹脂（a）成分）および硬化剤（b）成分）と共に用いられる特定の粒度分布を有する複合化金属水酸化物（c）成分）は、下記的一般式（1）で表されるものである。

【0031】

【化4】



(但し、 X は0.01～0.5の正数である。)

【0032】本発明の半導体封止用樹脂組成物における（c）成分の複合化金属水酸化物とは、所謂厚みの薄い平板状や鱗片状の結晶形状を有するものではなく、縦、横と共に厚み方向（Z軸方向）への結晶成長が大きい、例えば、板状結晶のものが厚み方向（Z軸方向）に結晶成長してより立体的かつ球状に近似させた粒状の結晶形状、例えば、略12面体、略8面体、略4面体などの多面体形状を有するものであり、通常、これらの混合物からなる。勿論、上記多面体形状は、結晶の成長のしかた以外にも、粉碎や摩砕などによっても多面体の形は変化し、より立体的かつ球状に近似させることが可能である。このように、本発明では特定の複合化金属水酸化物を用いることにより、従来のものに比べて、樹脂組成物の流動性の低下を抑制することができる。

【0033】上記複合化金属水酸化物は、例えば、複合金属水酸化物の製造工程における各種条件を制御する

ことにより、縦、横と共に厚み方向（Z軸方向）への結晶成長が大きい、所望の多面体形状、例えば、略12面体、略8面体、略4面体などの形状を有する複合化金属水酸化物を得ることができる。

【0034】本発明に用いられる（c）成分としての複合化金属水酸化物は、好ましくは結晶外形が略8面体の多面体構造を示し、アスペクト比が1～8、好ましくは1～7、特に好ましくは1～4に調整されたものが用いられる。具体的には、以下のようにして作製することができる。

【0035】まず、水酸化マグネシウム水溶液に硝酸亜鉛化合物を添加し、原料となる部分複合化金属水酸化物を作製する。次いで、この原料を、800～1500℃の範囲で、より好ましくは1000～1300℃の範囲で焼成することにより、複合化金属酸化物を作製する。この複合化金属酸化物は、 $m(\text{MgO}) \cdot n(\text{ZnO})$ の組成で示されるが、さらにカルボン酸、カルボン酸の金属塩、無機酸および無機酸の金属塩からなる群から選ばれた少なくとも一種を上記複合化金属酸化物に対して約0.1～6mol%共存する水媒体中の系で強撹拌しながら40℃以上の温度で水和反応させることにより、 $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x(\text{OH})_2$ で示される本発明の（c）成分としての複合化金属水酸化物結晶を作製することができる。

【0036】上記製法において、原料としては、上述した方法で得られる部分複合化金属水酸化物だけでなく、例えば、共沈法によって得られる複合化金属水酸化物、水酸化マグネシウムとZnの混合物、酸化マグネシウムとZn酸化物の混合物、炭酸マグネシウムとZn炭酸塩との混合物なども用いることができる。また、水和反応時の撹拌は、均一性や分散性の向上、カルボン酸、カルボン酸の金属塩、無機酸および無機酸の金属塩からなる群から選ばれた少なくとも一種との接触効率向上などのため、強撹拌が好ましく、さらに強力な高剪断撹拌であればなお好ましい。このような撹拌は、例えば、回転羽根式の撹拌機において、回転羽根の周速を5m/秒以上として行うのが好ましい。

【0037】上記カルボン酸としては、特に限定されるものではないが、好ましくはモノカルボン酸、オキシカルボン酸（オキシ酸）などが挙げられる。上記モノカルボン酸としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、吉草酸、カブロン酸、アクリル酸、クロトン酸などが挙げられ、上記オキシカルボン酸（オキシ酸）としては、例えば、グリコール酸、乳酸、ヒドロアクリル酸、 α -オキシ酪酸、グリセリン酸、サリチル酸、安息香酸、没食子酸などが挙げられる。また、上記カルボン酸の金属塩としては、特に限定されるものではないが、好ましくは酢酸マグネシウム、酢酸亜鉛などが挙げられる。さらに、上記無機酸としては、特に限定されるものではないが、好ましくは硝酸、塩酸など挙げられる。ま

た、上記無機酸の金属塩としては、特に限定されるものではないが、好ましくは硝酸マグネシウム、硝酸亜鉛などが挙げられる。

【0038】上記の多面体形状を有する複合化金属水酸化物（（c）成分）は、粒径1.3 μm 未満の複合化金属水酸化物が10～55重量%、粒径1.3～2.0 μm 未満の複合化金属水酸化物が35～65重量%、粒径2.0 μm 以上の複合化金属水酸化物が10～30重量%の混合物であることが重要である。なお、粒度分布の測定には、レーザー式粒度測定機を使用する。

【0039】このような粒度分布において、粒径1.3 μm 未満のものが10重量%未満の場合は、目的である難燃性の効果が乏しくなり、逆に55重量%を超え多くなると、流動性が損なわれる。また、粒径2.0 μm 以上のものが10重量%未満では、流動性が低下し、逆に30重量%を超え多くなると、難燃性の効果が乏しくなる。なお、上記粒度分布における粒径の通常の下限值は0.1 μm であり、粒径の通常の上限値は15 μm である。

【0040】そして、上記（c）成分である複合化金属水酸化物は、その最大粒径が10 μm 以下であることが好ましい。特に好ましくは最大粒径が6 μm 以下である。即ち、最大粒径が10 μm を超えると、所望の難燃性を有するために多くの量を必要とするようになる傾向が見られるからである。

【0041】そして、上記（c）成分である複合化金属水酸化物の比表面積が2.0～4.0 m^2/g の範囲であることが好ましい。なお、上記（c）成分の比表面積の測定は、BET吸着法により測定される。

【0042】また、上記複合化金属水酸化物（（c）成分）のアスペクト比は、1～8、好ましくは1～7、特に好ましくは1～4とする。ここでいうアスペクト比とは、複合化金属水酸化物の長径と短径との比で表したものである。すなわち、アスペクト比が8を超えると、この複合化金属水酸化物を含有する樹脂組成物が熔融したときの粘度低下に対する効果が乏しくなる。

【0043】さらに、上記複合化金属水酸化物（（c）成分）を含む複合化金属水酸化物の含有量は、樹脂組成物全体の0.1～30重量%、特に0.5～28重量%の範囲に設定することが好ましく、この含有量の範囲内でその優れた難燃化効果を発揮することができる。即ち、上記複合化金属水酸化物が0.1重量%未満では難燃化効果が低下する傾向を示し、30重量%を超えると、樹脂組成物硬化体中の塩素イオン濃度が高くなるといことから耐湿信頼性が徐々に低下する傾向が見られるからである。

【0044】そして、本発明の半導体封止用樹脂組成物には、上記（a）～（c）成分と共に、（d）成分として無機質充填剤を含有させることができる。上記無機質充填剤としては、特に限定するものではなく、自体公知

の各種充填剤を用いることができる。例えば、石英ガラス粉末、タルク、シリカ粉末、アルミナ粉末、炭酸カルシウム、窒化ホウ素、窒化ケイ素およびカーボンブラック粉末などが挙げられる。これらは単独でもしくは2種以上併用することができる。そして、上記無機質充填剤として、得られる硬化物の線膨張係数を低減できるという点から、シリカ粉末を用いることが好ましい。中でも、シリカ粉末として熔融シリカ粉末、特に球状熔融シリカ粉末を用いることが樹脂組成物の良好な流動性という点から好ましい。

【0045】また、上記無機質充填剤は、その平均粒径が10～70 μ mの範囲であることが好ましく、より好ましくは10～50 μ mである。即ち、上記したように、複合化金属水酸化物が特定の粒度分布を有すると共に、無機質充填剤の平均粒径が上記範囲内であると、樹脂組成物の良好な流動性が得られる。また、上記シリカ粉末としては、場合によりシリカ粉末を摩砕処理してなる摩砕シリカ粉末を用いることもできる。

【0046】上記無機質充填剤の含有量は、この無機質充填剤に複合化金属水酸化物を加算した無機物全体の合計量が、半導体封止用樹脂組成物全体の60～92重量%、好ましくは70～90重量%とする。無機質充填剤や複合化金属水酸化物の無機物全体量が60重量%を下回ると難燃性が低下する傾向が見られるのである。

【0047】さらに、前記複合化金属水酸化物((c))*

樹脂組成物の硬化体1g当りの塩素イオン量(μ g) = $\alpha \times (50/5)$

【0050】即ち、樹脂組成物の硬化体の抽出水中に含まれる塩素イオン濃度が200 μ gを超えると、半導体素子やリードフレームなどに腐食が発生したり、耐湿性が劣化する傾向が見られるようになる。

【0051】なお、本発明の半導体封止用樹脂組成物には、上記(a)～(c)成分および(d)成分以外に、硬化促進剤、顔料、離型剤、表面処理剤、可撓性付与剤などを必要に応じて適宜添加することができる。

【0052】硬化促進剤としては、自体公知のもの、例えば、1,8-ジアザビシクロ[5,4,0]ウンデセン-7、トリエチレンジアミンなどの三級アミン類、2-メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、トリフェニルホスフィン、テトラフェニルホスホニウムテトラフェニルボレートなどのリン系硬化促進剤などが挙げられる。

【0053】顔料としては、カーボンブラック、酸化チタンなどが挙げられる。また、離型剤としては、ポリエチレンワックス、パラフィンや脂肪酸エステル、脂肪酸塩などが挙げられる。

【0054】さらに、表面処理剤としては、シランカップリング剤などのカップリング剤が挙げられ、可撓性付与剤としてはシリコーン樹脂やブタジエン-アクリロニトリルゴムなどが挙げられる。

【0055】また、本発明の半導体封止用樹脂組成物で

*成分)と、上記無機質充填剤((d)成分)とを併用する場合の併用比率は、重量比((c)成分/(d)成分)で、0.01/1～1/1の範囲に設定することが好ましく、より好ましくは0.01/1～0.75/1とする。

【0048】また、本発明の半導体封止用樹脂組成物は、下記の方法に従って抽出された抽出水中の塩素イオン濃度が上記樹脂組成物の硬化体1gあたり200 μ g以下であることが好ましい。即ち、樹脂組成物の硬化体の粉体化物5gと蒸留水50mlを専用の抽出容器に入れ、この容器を160℃の乾燥機内に20時間放置して抽出水(pH6.0～8.0)を抽出する。そして、上記抽出水をイオンクロマト分析して塩素イオン量(α)を測定する。この塩素イオン量(α)は樹脂組成物硬化体中のイオン量を10倍に希釈した値であるため、下記に示す式により樹脂組成物硬化体1g当りの塩素イオン量を算出する。なお、上記抽出水のpHは6.0～8.0の範囲が好ましい。さらに、上記熱硬化性樹脂組成物硬化体の作製にあたって、例えば、エポキシ樹脂組成物硬化体の場合、その硬化体成形条件は、トランスファー成形(条件:175℃×2時間)し、175℃×5時間の後硬化に設定されることが好適である。

【0049】

【数1】

は、さらに有機系難燃剤あるいは赤リン系難燃剤を併用すると、(c)成分の使用量を低減させることができ、好ましい。このような有機系難燃剤としては、含窒素有機化合物、含リン有機化合物、ホスファゼン系化合物などが挙げられるが、特に含窒素有機化合物を用いることが好ましい。

【0056】含窒素有機化合物としては、例えば、メラミン誘導体、シアヌレート誘導体、イソシアヌレート誘導体などの複素環骨格を有する化合物が挙げられる。これら有機系難燃剤は単独でもしくは2種以上併用して用いることができる。

【0057】有機系難燃剤は、前記した(c)成分としての複合化金属水酸化物と予め機械的に混合したのち配合してもよいし、有機系難燃剤を溶剤に溶解してこれに前記複合化金属水酸化物を添加して脱溶剤化し表面処理したものを用いてもよい。

【0058】上記有機系難燃剤の含有量は、樹脂組成物全体に対して0.5～30重量%、好ましくは1～5重量%である。

【0059】また、赤リン系難燃剤としては、赤リン粉末あるいはこの赤リン粉末表面を各種有機物や無機物で保護コートした赤リン粉末を挙げることができる。そして、赤リン系難燃剤の含有量は、上記有機系難燃剤の場合と同様、樹脂組成物全体に対して0.03～10重量

％、好ましくは0.05～5重量％である。

【0060】本発明の半導体封止用樹脂組成物において、前記(a)～(c)成分を含む各成分の好適な組み合わせは、次のとおりである。

【0061】即ち、熱硬化性樹脂((a)成分)としては、エポキシ樹脂、なかでも、流動性が良好であるという点からビフェニル系エポキシ樹脂が好ましく、また硬化剤((b)成分)としては、その流動性という観点からフェノールアラルキル樹脂が好ましい。そして、特定の粒度分布を有する複合化金属水酸化物((c)成分)と共に、無機質充填剤((d)成分)として溶融シリカ粉末を用いることが好ましい。さらに、これらに加えて、離型性が低下する傾向が見られる場合には、ワックス類、特に酸価30以上(上限値は200程度)という高酸価のポリエチレン系ワックスまたはエステル系ワックスを用いることが好ましい。

【0062】本発明の半導体封止用樹脂組成物は、例えば次のようにして製造することができる。

【0063】即ち、熱硬化性樹脂((a)成分)、硬化剤((b)成分)、特定の粒度分布を有する複合化金属水酸化物((c)成分)、無機質充填剤((d)成分)および必要に応じて他の添加剤を所定の割合で配合する。次に、この混合物をミキシングロール機などの混練機を用いて加熱状態で溶融混練し、これを室温に冷却する。そして、公知の手段によって粉碎し、必要に応じて打錠するという一連の工程によって本発明の半導体封止用樹脂組成物を製造することができる。

【0064】または、上記半導体封止用樹脂組成物の混合物を混練機に導入して溶融状態で混練した後、これを略円柱状の顆粒体に連続的に成形するという一連の工程によって顆粒状の半導体封止用樹脂組成物を製造することができる。

【0065】さらに、上記半導体封止用樹脂組成物の混合物をパレット上に受け入れし、これを冷却後、プレス圧延、ロール圧延、あるいは溶媒を混合したものを塗工してシート化するなどの方法によりシート状の半導体封止用樹脂組成物を製造することもできる。

*

*【0066】このようにして得られる本発明の半導体封止用樹脂組成物(粉末状、タブレット状、顆粒状など)を用いて半導体素子の封止方法は、特に限定するものではなく、一般的なトランスファー成形などの公知の成形方法によって行うことができる。

【0067】また、上記シート状の半導体封止用樹脂組成物を用いて、例えば、次のようにしてフリップチップ実装による半導体装置を製造することができる。即ち、上記シート状半導体封止用樹脂組成物を、接合用パンプを備えた半導体素子の電極面側に、あるいは、回路基板のパンプ接合部側に配置し、上記半導体素子と回路基板とをパンプ接合すると共に両者を樹脂封止による接着封止を行うことによりフリップチップ実装して半導体装置を製造することができる。

【0068】

【実施例】次に、本発明を実施例を用いて具体的に説明する。

【0069】まず、下記に示す各材料を準備した。

【0070】[(a)成分] 前記一般式(2)で表されるビフェニル系エポキシ樹脂〔式中のR₁～R₄が全てメチル基：エポキシ当量195〕

【0071】[(b)成分] フェノールアラルキル樹脂(水酸基当量174)

【0072】[(d)成分] 平均粒径30μmの溶融シリカ粉末

【0073】[リン系硬化促進剤] トリフェニルホスフィン

【0074】[エステル系ワックス] カルナバワックス(酸価2～10)

【0075】[オレフィン系ワックス] ポリエチレン系ワックス(酸価160)

【0076】次に、(c)成分として下記の表1に示す各種複合化金属水酸化物を準備した。なお、下記の表1中の複合化金属水酸化物は、上述した複合化金属水酸化物の製造方法に準じて作製した。

【0077】

【表1】

複合化金属水酸化物	平均粒径 (μm)	粒度分布(重量%)			最大粒径 (μm)	比表面積 (m ² /g)
		1.3μm 未満	1.3～ 2.0μm 未満	2.0 μm 以上		
Mg _{0.8} ・Zn _{0.2} (OH) ₂ 75% 外比: 4 多面体形状	A	1.55	14	61	25	5.1
	B	1.33	32	56	12	5.1
	C	1.4	26	55	19	5.9
	D	1.1	55	45	0	1.9
	E	1.55	8	70	22	5.8

【0078】<実施例1～8、比較例1～2>下記の表2～表3に示す各成分を同表に示す割合で配合し、ミキ

シングロール機(温度100℃)で3分間溶融混練を行い、冷却固化したのち、粉碎して目的とする半導体封止

用の粉末状エポキシ樹脂組成物を得た。

【0079】

*【表2】

*

(重量部)

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
a成分		51.8	51.8	51.8	51.8	51.8	51.8	51.8	51.8
b成分		46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2	46.2
c成分	A	100	—	—	20	—	50	75	150
	B	—	100	—	—	190	—	—	—
	C	—	—	100	—	—	—	—	—
d成分		465	465	465	465	465	180	330	750
リン系硬化促進剤		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
エポキシ系ワックス		0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.1	0.15	0.3
レフィン系ワックス		0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4	0.6	1.2
カーボンブラック		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
c成分の含有率 (wt%)		15	15	15	15	15	15	15	15
無機物の含有率 (wt%)		85	85	85	85	85	70	80	90

【0080】

【表3】

(重量部)

		比較例	
		1	2
a成分		51.8	51.8
b成分		46.2	46.2
c成分	D	100	—
	E	—	100
d成分		465	465
リン系硬化促進剤		1.0	1.0
エポキシ系ワックス		0.2	0.2
レフィン系ワックス		0.8	0.8
カーボンブラック		1.0	1.0
c成分の含有率 (wt%)		15	15
無機物の含有率 (wt%)		85	85

【0081】上記のようにして得られた実施例および比較例のエポキシ樹脂組成物を用い、その硬化体の塩素イオン濃度を測定した。なお、塩素イオン濃度の測定方法は、前述の方法に従い、上記硬化体の成形条件は、175℃×2分間、後硬化175℃×5時間に設定した。さらに、各エポキシ樹脂組成物を用いて厚み1/16インチの試験片を成形し、UL94 V-0規格の方法に従って難燃性を評価した。なお、合格とは94-V0合格を意味する。これらの測定・評価結果を後記の表4～表5に示す。

【0082】次に、各エポキシ樹脂組成物を用い、下記の方法に従ってスパイラルフロー値およびフローテスター粘度を測定した。

【0083】<スパイラルフロー値>スパイラルフロー測定用金型を用い、175±5℃にてEMMI 1-66に準じてスパイラルフロー値 (cm) を測定した。

【0084】<フローテスター粘度>上記各エポキシ樹脂組成物を2g精秤し、タブレット状に成形した。そして、これを高化式フローテスターのポット内に入れ、10kgの荷重をかけて測定した。溶融したエポキシ樹脂組成物がダイスの穴 (直径1.0mm×10mm) を通過して押し出されるときピストンの移動速度からサンプルの熔融粘度 (Pa・s) を求めた。

【0085】また、上記実施例および比較例で得られたエポキシ樹脂組成物を用い、半導体素子をトランスファー成形 (条件: 175℃×2分) し、175℃×5時間後硬化することにより半導体装置を得た。この半導体装置は、80ピンQFP (クワッドフラットパッケージ、サイズ: 20×14×2mm) であり、ダイパッドサイズは8×8mmである。

【0086】このようにして得られた半導体装置について、まず、軟X線装置により、パッケージ内部の透過画像を観察することにより、金ワイヤーの変形などの不良の発生を測定した。測定した結果、金ワイヤーの変形が確認されたものを×、金ワイヤーの変形が確認されず良好なパッケージが得られたものを○として、下記の表4～表5に示した。

【0087】

【表4】

15

16

		実施例							
		1	2	3	4	5	6	7	8
成 形 性	スパイラルフロー値 (cm)	120	130	125	140	110	170	145	80
	フローテスター粘度 (Pa・s)	6.6	5.5	6.0	5.0	7.5	3.0	4.0	12.0
	金ワイヤーの変形 の発生	○	○	○	○	○	○	○	○
難燃性		V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格	V-0 合格

【0088】

【表5】

		比較例	
		1	2
成 形 性	スパイラルフロー値 (cm)	40	60
	フローテスター粘度 (Pa・s)	35.0	23.0
	金ワイヤーの変形 の発生	×	×
難燃性		V-0 合格	V-0 合格

【0089】上記表4～表5から、全ての実施例は高い難燃性レベルを有するとともに、スパイラルフロー値が高く、かつフローテスター粘度が低いことから流動性に優れたものであることが明らかである。また、金ワイヤーの変形も生じなかったことから良好な成形性を有しているといえる。

【0090】一方、比較例1および2については、難燃性レベルに関しては問題はなかったが、実施例品と比べてスパイラルフロー値が低く、かつフローテスター粘度が著しく高いことから流動性に劣っていることがわかる。このことは、金ワイヤーの変形が確認されていることから明らかである。

【0091】さらに、前記実施例1における、エポキシ樹脂成分を、前記一般式(2)中の $R_1 \sim R_4$ が全て水素となるビフェニル型エポキシ樹脂と、前記一般式

(2)中の $R_1 \sim R_4$ が全てメチル基となるビフェニル*40

*型エポキシ樹脂を重量比率で1:1となるように配合した混合系のエポキシ樹脂に代えた。それ以外は実施例1と同様の配合割合に設定してエポキシ樹脂組成物を作製した。このエポキシ樹脂組成物を用いて、前記と同様の測定・評価を行った結果、上記実施例と略同様の良好な結果が得られた。

【0092】

【発明の効果】以上のように、本発明は、特定の粒度分布を有した一般式(1)で表される特定の複合化金属水酸化物を含有する半導体封止用樹脂組成物である。さらに、従来のような平板状の結晶形状ではなく、多面体の結晶形状を有すると共に、特定の粒度分布を有するため、流動性に優れ、半導体パッケージの封止時に金ワイヤーの変形などの問題が生じず、成形性が向上する。

【0093】また、さらに、上記結晶形状を有する特定の複合化金属水酸化物の最大粒径や、球形度、比表面積がそれぞれ特定範囲のものである場合には、優れた難燃効果と共に、その流動性の低下がより一層抑制されてさらなる成形性の向上が実現するという効果を発揮する。

【0094】従って、本発明の半導体封止用樹脂組成物を用いて封止された半導体装置は、安全性に優れた難燃化技術、および半導体装置の信頼性が格段に向上したものであり、しかも、上記半導体封止用樹脂組成物を用いたトランスファー成形による半導体装置、あるいはシート状の半導体封止用樹脂組成物を用いてなる半導体装置を製造する場合でも、その成形性においても優れており、半導体装置の中でも、特に薄型で大型化した半導体装置に対して特に有効であり、産業上の利用価値は極めて高いものである。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テーマコード(参考)

C 08 K 3/22

C 08 K 3/22

3/36

3/36

5/00

5/00

7/00

7/00

C 08 L 63/00

C 08 L 63/00

C

H O 1 L 23/29
23/31
// B 2 9 K 61:04
63:00
67:00
81:00
B 2 9 L 31:34

B 2 9 K 61:04
63:00
67:00
81:00
B 2 9 L 31:34
H O 1 L 23/30

R

F ターム(参考) 4F206 AA37 AA39 AA40 AA41 AB11
AB16 AD02 AH37 JA02 JA07
JB17 JF02 JL02
4G047 AA04 AC03 AD04
4J002 AA021 CC042 CC052 CC062
CC272 CD001 CD031 CD051
CD061 DA038 DE077 DE137
DE148 DE238 DJ008 DJ018
DJ048 DK008 DL008 EL136
EN006 EU189 EU199 EW009
EW159 FA007 FD018 FD137
FD139 FD142 FD146 GQ01
GQ05
4J036 AA02 AF06 AF08 AF22 AF26
AF27 FA03 FB07 FB08 JA07
4M109 AA01 BA01 CA21 CA22 EA03
EA08 EA12 EB03 EB13 EB18
EC01 EC03 EC20